#### (19)日本国特許庁 (JP)

### (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2001-160488

(P2001-160488A)

(43)公開日 平成13年6月12日(2001.6.12)

(51) Int.Cl.	識別記号	FI	テーマコード( <del>参考</del> )	
H05B 33/14	• • •	H05B 33/14	B 3K007	
C09K 11/06	640	C09K 11/06	640	
	6 5 0		650	
H 0 5 B 33/22	•	H 0 5 B 33/22	В	
	•		D	
		審查請求 未請求	請求項の数9 OL (全39頁)	
(21)出願番号	特顧平11-341923	(71)出顧人 00000127(コニカ株		
(22)出顧日	平成11年12月1日(1999.12.1)	(72)発明者 植田 則	東京都新宿区西新宿1丁目26番2号 福田 則子 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会	
		(72)発明者 大久保 !	<b>壊</b> 野市さくら町1番地コニカ株式会 -	
		(72)発明者 北 弘志	野市さくら町1番地コニカ株式会	

社内

Fターム(参考) 3K007 AB02 CA01 CB01 CB03 DA00

DAD1 DB03 EB00 FA01

#### (54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

#### (57)【要約】

【課題】 本発明の目的は、高輝度に発光する新規な有機エレクトロルミネッセンス素子材料および有機エレクトロルミネッセンス素子を提供するものである。

【解決手段】 互いに対向する陽極と陰極の間に、単層または複数層の有機化合物薄膜を有する発光層を挟持する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも一層が、下記一般式(I)で表される化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化1】

一般式(I)

$$\underbrace{z_1, \ldots, z_2}^{P_1}$$

(2)

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 互いに対向する陽極と陰極の間に、単層または複数層の有機化合物薄膜を有する発光層を挟持する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも一層が、下記一般式(I)で表される化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

#### 【化1】

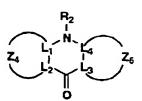
#### 一般式(I)

$$z_1$$
 $z_2$ 
 $z_3$ 

(式中、 $Z_1$ は芳香族複素環を表し、 $Z_2$ は連結基または単なる結合手を表し、 $Z_3$ は芳香族炭化水素環または芳香族複素環を表し、 $R_1$ は水素原子又は置換基を表す。)

【請求項2】 互いに対向する陽極と陰極の間に、単層または複数層の有機化合物薄膜を有する発光層を挟持する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも一層が、下記一般式(II)で表される化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

#### 【化2】 一般式(II)



2

(式中、 $Z_4$ は $L_1$ 及び $L_2$ と共に5または6員環の芳香 族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、 $Z_5$ は $L_3$ 及び $L_4$ と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。 $L_1$ 、 $L_2$ 、 $L_3$ 及び $L_4$ は各々メチン基を表す。 $R_2$ は水素原子又は置換基を表す。)

【請求項3】 互いに対向する陽極と陰極の間に、単層または複数層の有機化合物薄膜を有する発光層を挟持する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも一層が、下記一般式(III)、一般式(IV)、一般式(V)、一般式(VI)または一般式(VII)で表される化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

#### 【化3】

# 一般式(V)

#### 一般式(VII)

(一般式 (III) 中、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ は各々独立に水素原子または置換基を表し、 $X_1$ と $X_2$ は直接又は置換基を介して互いに結合して縮合環を形成していてもよい。 $Z_6$ は $L_5$ 及び $L_6$ と共に5または6 員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。 $L_5$ 及び $L_6$ は各々メチン基を表す。一般式 (IV) 中、 $X_3$ 、 $X_4$ 、 $R_5$ 及び $R_6$ は各々独立に水素原子または置換基を表し、 $X_3$ と $X_4$ は直接又は置換基を介して互いに結合して縮合環を形成していてもよい。 $Z_7$ は $L_7$ 及び $L_8$ と共に $L_7$ 2または $L_7$ 2。長妻に $L_7$ 2。日本の大学のに必要な非金属原子群を表す。 $L_7$ 20  $L_8$ 1 以外のよりに必要な非金属原子群を表す。 $L_7$ 20  $L_8$ 1 以外のよりに対象を表す。一般式

(V) 中、 $X_5$ 、 $X_6$ 、 $R_7$ 及び $R_8$ は各々独立に水素原子または置換基を表し、 $X_5$ と $X_6$ は直接又は置換基を介して互いに結合して縮合環を形成していてもよい。 $Z_8$ は  $L_9$ 及び $L_{10}$ と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。 $L_9$ 及び $L_{10}$ は各々メチン基を表す。一般式( $V_{10}$ )中、 $V_{10}$ 0、 $V_{10}$ 0、 $V_{10}$ 0 中、 $V_{10}$ 0 以  $V_{10}$ 0 以 V

### 一般式(IV)

#### 一般式(VI)

置換基を表し、 $Z_9$ は $L_{11}$ 及び $L_{12}$ と共に5または6員 環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。 $L_{11}$ 及び $L_{12}$ は各々メチン基を表す。一般式 (VII) 中、 $X_8$ 、 $X_9$ 、 $X_{10}$ 及び $R_{11}$ は各々独立に水素原子または置換基を表し、隣接する $X_8$ と $X_9$ 、 $X_9$ と $X_{10}$ は直接又は置換基を介して互いに結合して縮合環を形成していてもよい。 $Z_{10}$ は $L_{13}$ 及び $L_{14}$ と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。 $L_{13}$ 及び $L_{14}$ は各々メチン基を表す。)

【請求項4】 互いに対向する陽極と陰極の間に、単層または複数層の有機化合物薄膜を有する発光層を挟持する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも一層が、下記一般式(VIII)、一般式(IX)または一般式(X)で表される化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

#### 【化4】

(4)

## —般式(VIII)

#### <del>一般</del>式(IX)

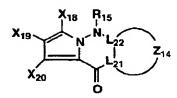
#### 一般式(X)

(一般式 (VIII) 中、X<sub>11</sub>、X<sub>12</sub>、X<sub>13</sub>及びR<sub>12</sub>は各々 独立に水素原子または置換基を表し、隣接する X11と X 12、X<sub>12</sub>とX<sub>13</sub>は直接又は置換基を介して互いに結合し て縮合環を形成していてもよい。 Z11はL15及びL16と 共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複 素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。 L<sub>15</sub>及 びL<sub>16</sub>は各々メチン基を表す。一般式(IX)中、X<sub>14</sub>、 X15及びR13は各々独立に水素原子または置換基を表 し、X14とX15は直接又は置換基を介して互いに結合し て縮合環を形成していてもよい。 Z12はL17及びL18と 共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複 **素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。L17及** びL18は各々メチン基を表す。一般式(X)中、X16、 X17及びR14は各々独立に水素原子または置換基を表 し、 $Z_{13}$ は $L_{19}$ 及び $L_{20}$ と共に5または6員環の芳香族 炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非 金属原子群を表す。 L19及びL20は各々メチン基を表 す。)

【請求項5】 互いに対向する陽極と陰極の間に、単層 または複数層の有機化合物薄膜を有する発光層を挟持す る有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機 化合物薄膜の少なくとも一層が、下記一般式(XI)で表 される化合物の少なくとも一種を含有することを特徴と する有機エレクトロルミネッセンス素子。

#### 【化5】

#### 一般式(XI)



(式中、 $X_{18}$ 、 $X_{19}$ 、 $X_{20}$ 及び $R_{15}$ は各々独立に水素原子または置換基を表し、 $Z_{14}$ は $L_{21}$ 及び $L_{22}$ と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。 $L_{21}$ 及び $L_{22}$ は各々メチン基を表す。)

【請求項6】 互いに対向する陽極と陰極の間に、単層 または複数層の有機化合物薄膜を有する発光層を挟持す る有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機 化合物薄膜の少なくとも一層が、下記一般式(XII)で 表される化合物の少なくとも一種を含有することを特徴 とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

#### 【化6】

#### 一般式(XII)

$$Z_{15} \begin{array}{c} P_{16} \\ P_{18} \\ P_{23} \\ P_{16} \\ P_{24} \\ P_{25} \\ P_{25} \\ P_{26} \\ P_{26}$$

(式中、Z<sub>15</sub>はL<sub>23</sub>及びL<sub>24</sub>と共に5または6員環の芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、Z<sub>16</sub>はL<sub>25</sub>及びL<sub>26</sub>と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。L<sub>23</sub>、L<sub>24</sub>、L<sub>25</sub>及びL<sub>26</sub>は各々メチン
 基を表す。R<sub>16</sub>は水素原子又は置換基を表す。)

【請求項7】 互いに対向する陽極と陰極の間に、単層または複数層の有機化合物薄膜を有する発光層を挟持する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも一層が、下記一般式 (XIII)、一般式 (XIV)、一般式 (XVI)または一\*

一般式(XIII)

X<sub>21</sub> N N L<sub>28</sub> Z<sub>17</sub> X<sub>22</sub>

一般式(XV)

一般式(XVII)

$$X_{29}$$
 $X_{30}$ 
 $X_{30}$ 
 $X_{30}$ 
 $X_{30}$ 
 $X_{30}$ 
 $X_{30}$ 
 $X_{30}$ 
 $X_{30}$ 

(一般式 (XIII) 中、X<sub>21</sub>、X<sub>22</sub>、R<sub>17</sub>及びR<sub>18</sub>は各々 独立に水素原子または置換基を表し、隣接する X21と X 22は直接又は置換基を介して互いに結合して縮合環を形 成していてもよい。 Z17はL27及びL28と共に5または 6 員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成す るのに必要な非金属原子群を表す。L27及びL28は各々 メチン基を表す。一般式 (XIV) 中、X<sub>23</sub>、X<sub>24</sub>、R<sub>19</sub> 及びR<sub>20</sub>は各々独立に水素原子または置換基を表し、Z 18はL29及びL30と共に5または6員環の芳香族炭化水 素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原 子群を表す。L29及びL30は各々メチン基を表す。一般 式 (XV) 中、X<sub>25</sub>、X<sub>26</sub>、R<sub>21</sub>及びR<sub>22</sub>は各々独立に水 素原子または置換基を表し、隣接するX25とX26は直接 又は置換基を介して互いに結合して縮合環を形成してい てもよい。 Z19はL31及びL32と共に5または6員環の 芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必 要な非金属原子群を表す。 L31及びL32は各々メチン基 を表す。一般式 (XVI) 中、X<sub>27</sub>、R<sub>23</sub>及びR<sub>24</sub>は各々

\* 般式 (XVII) で表される化合物の少なくとも一種を含有 することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素 子-

【化7】

一般式(XIV)

一般式(XVI)

独立に水素原子または置換基を表し、Z<sub>20</sub>はL<sub>33</sub>及びL 34と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香 族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。L 33及びL<sub>34</sub>は各々メチン基を表す。一般式(XVII)中、 X<sub>28</sub>、X<sub>29</sub>、X<sub>30</sub>及びR<sub>25</sub>は各々独立に水素原子または 置換基を表し、隣接するX<sub>28</sub>とX<sub>29</sub>、X<sub>29</sub>とX<sub>30</sub>は直接 又は置換基を介して互いに結合して縮合環を形成してい でもよい。Z<sub>21</sub>はL<sub>35</sub>及びL<sub>36</sub>と共に5または6員環の 芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必 要な非金属原子群を表す。L<sub>35</sub>及びL<sub>36</sub>は各々メチン基 を表す。)

【請求項8】 互いに対向する陽極と陰極の間に、単層または複数層の有機化合物薄膜を有する発光層を挟持する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも一層が、下記一般式(XVIII)、一般式(XIX)または一般式(XX)で表される化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

(6)

【化8】

#### 一般式(XVIII)

#### 一般式(XX)

(一般式 (XVIII) 中、X<sub>31</sub>、X<sub>32</sub>、X<sub>33</sub>及びR<sub>26</sub>は各 々独立に水素原子または置換基を表し、隣接するX31と X32、X32とX33は直接又は置換基を介して互いに結合 して縮合環を形成していてもよい。 Z<sub>22</sub>はL<sub>37</sub>及びL<sub>38</sub> と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族 複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。 L37 及びL38は各々メチン基を表す。一般式(XIX)中、X 34、X35及びR27は各々独立に水素原子または置換基を 表し、隣接するX34とX35は直接又は置換基を介して互 いに結合して縮合環を形成していてもよい。 Z23はL39 及びL40と共に5または6員環の芳香族炭化水素環また は芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表 す。 L<sub>39</sub>及びL<sub>40</sub>は各々メチン基を表す。一般式 (XX) 中、X36、X37及びR28は各々独立に水素原子または置 換基を表し、 $Z_{24}$ は $L_{41}$ 及び $L_{42}$ と共に5または6員環 の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに 必要な非金属原子群を表す。L41及びL42は各々メチン 基を表す。)

【請求項9】 互いに対向する陽極と陰極の間に、単層または複数層の有機化合物薄膜を有する発光層を挟持する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも一層が、下記一般式(XXI)で表される化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

#### 【化9】

#### 一般式(XXI)

(式中、X38、X39、X40及びR29は各々独立に水素原

10

#### 一般式(XIX)

子または置換基を表し、隣接する $X_{38}$ と $X_{39}$ 、 $X_{39}$ と $X_{39}$ と $X_{39}$ と $X_{39}$ 0 に $X_{39}$ 0 と $X_{39}$ 0 に $X_{39}$ 0 と $X_{39}$ 0 に $X_{39}$ 0 と $X_$ 

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子材料および有機エレクトロルミネッセンス(以下有機ELとも略記する)素子に係り、更に詳 0くは、発光輝度に優れた有機EL素子材料および有機EL素子に関する。

#### [0002]

【従来の技術】従来、無機エレクトロルミネッセンス素子は平面型光源として使用されてきたが該発光素子を駆動させるためには交流の高電圧が必要である。最近開発された、有機エレクトロルミネッセンス素子は、蛍光性有機化合物を含む薄膜を、陰極と陽極で挟んだ構成を有し、前記薄膜に電子及び正孔を注入して再結合させることにより励起子(エキシトン)を生成させ、このエキシトンが失活する際の光の放出(蛍光・燐光)を利用して発光する素子であり、数V~数十V程度の低電圧で発光が可能であり、自己発光型であるために視野角依存性に富み、視認性が高く、薄膜型の完全固体素子であるために省スペース、携帯性等の観点から注目されている。

【0003】これまで、様々な有機EL素子が報告されている。たとえば、Appl. Phys. Lett. 5 1巻、913頁あるいは特開昭59-194393号に記載の正孔注入層と有機発光体層とを組み合わせたもの、特開昭63-295695号に記載の正孔注入層と50 電子注入輸送層とを組み合わせたもの、Jpn. Jou

rnal of Applied Phisycs、127巻、No. 2、269~271頁に記載の正孔移動層と発光層と電子移動層とを組み合わせたものがそれぞれ開示されている。しかしながら、より高輝度な素子が求められており、エネルギー変換効率、発光量子効率の更なる向上が期待されている。また、発光寿命が短い問題点が指摘されている。こうした経時での輝度劣化の要因は完全には解明されていないが発光中のエレクトロルミネッセンス素子は自ら発する光、及びその時に発生する熱などによって薄膜を構成する有機化合物自体の分解、薄膜中での有機化合物の結晶化等、有機EL素子材料である有機化合物に由来する要因も指摘されている。

#### [0004]

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、高輝度に発光する新規な有機エレクトロルミネッセンス素子材料および有機エレクトロルミネッセンス素子を提供するものである。

#### [0005]

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、下記構成によって達成される。

【0006】1. 互いに対向する陽極と陰極の間に、単層または複数層の有機化合物薄膜を有する発光層を挟持する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも一層が、下記一般式(I)で表される化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0007]

【化10】

#### 一般式(I)

$$z_1$$
 $R_1$ 
 $Z_2$ 
 $Z_3$ 
 $Z_4$ 

【0008】式中、Z1は芳香族複素環を表し、Z2は連

12

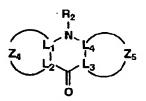
結基または単なる結合手を表し、 $Z_3$ は芳香族炭化水素 環または芳香族複素環を表し、 $R_1$ は水素原子又は置換 基を表す。

【0009】2. 互いに対向する陽極と陰極の間に、単層または複数層の有機化合物薄膜を有する発光層を挟持する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも一層が、下記一般式(II)で表される化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

10 [0010]

【化11】

#### 一般式(II)



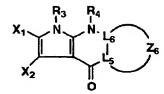
【0011】式中、Z4はL1及びL2と共に5または6 員環の芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、Z5はL3及びL4と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。L1、L2、L3及びL4は各々メチン基を表す。R2は水素原子又は置換基を表す。

【0012】3. 互いに対向する陽極と陰極の間に、単層または複数層の有機化合物薄膜を有する発光層を挟持する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも一層が、下記一般式 (III)、一般式 (IV)、一般式 (V)、一般式 (VI)または一般式 (VII)で表される化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

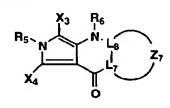
[0013] 【化12】



#### 13 一般式(III)



#### 一般式(IV)



#### 一般式(V)

#### 一般式(VI)

### 一般式(VII)

【0014】一般式 (III) 中、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$  は各々独立に水素原子または置換基を表し、 $X_1$ と $X_2$ は 直接又は置換基を介して互いに結合して縮合環を形成していてもよい。 $Z_6$ は $L_5$ 及び $L_6$ と共に $S_6$ または $S_6$  の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。 $L_5$ 及び $L_6$ は各々メチン基を表す。

【0015】一般式 (IV) 中、 $X_3$ 、 $X_4$ 、 $R_5$ 及び $R_6$ は 各々独立に水素原子または置換基を表し、 $X_3$ と $X_4$ は直接又は置換基を介して互いに結合して縮合環を形成していてもよい。 $Z_7$ は $L_7$ 及び $L_8$ と共にSまたはG 員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。 $L_7$ 及び $L_8$ は各々メチン基を表す。

【0016】一般式 (V) 中、 $X_5$ 、 $X_6$ 、 $R_7$ 及び $R_8$ は 各々独立に水素原子または置換基を表し、 $X_5$ と $X_6$ は直接又は置換基を介して互いに結合して縮合環を形成していてもよい。 $Z_8$ は $L_9$ 及び $L_{10}$ と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。 $L_9$ 及び $L_{10}$ は各々メチン基を表す。

【0017】一般式 (VI) 中、X7、R9及びR<sub>10</sub>は各々独立に水索原子または置換基を表し、Z9はL<sub>11</sub>及びL 12と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。L 11及びL<sub>12</sub>は各々メチン基を表す。

【0018】一般式 (VII) 中、 $X_8$ 、 $X_9$ 、 $X_{10}$ 及びR 11は各々独立に水素原子または置換基を表し、隣接する  $X_8$ と $X_9$ 、 $X_9$ と $X_{10}$ は直接又は置換基を介して互いに 結合して縮合環を形成していてもよい。 $Z_{10}$ は $L_{13}$ 及び  $L_{14}$ と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。  $L_{13}$ 及び $L_{14}$ は各々メチン基を表す。

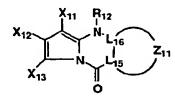
40 【0019】4. 互いに対向する陽極と陰極の間に、単層または複数層の有機化合物薄膜を有する発光層を挟持する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも一層が、下記一般式 (VIII)、一般式 (IX) または一般式 (X) で表される化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0020]

【化13】



#### *15* 一般式(VIII)



#### 一般式(IX)

16

#### 一般式(X)

【0021】一般式 (VIII) 中、 $X_{11}$ 、 $X_{12}$ 、 $X_{13}$ 及び  $R_{12}$ は各々独立に水素原子または置換基を表し、隣接する $X_{11}$ と $X_{12}$ 、 $X_{12}$ と $X_{13}$ は直接又は置換基を介して互いに結合して縮合環を形成していてもよい。 $Z_{11}$ は $L_{15}$ 及び $L_{16}$ と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。 $L_{15}$ 及び $L_{16}$ は各々メチン基を表す。

【0022】一般式 (IX) 中、 $X_{14}$ 、 $X_{15}$ 及び $R_{13}$ は各々独立に水素原子または置換基を表し、 $X_{14}$ と $X_{15}$ は直接又は置換基を介して互いに結合して縮合環を形成していてもよい。 $Z_{12}$ は $L_{17}$ 及び $L_{18}$ と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。 $L_{17}$ 及び $L_{18}$ は各々メチン基を表す。

【0023】一般式 (X) 中、 $X_{16}$ 、 $X_{17}$ 及び $R_{14}$ は各々独立に水素原子または置換基を表し、 $Z_{13}$ は $L_{19}$ 及び $L_{20}$ と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。 $L_{19}$ 及び $L_{20}$ は各々メチン基を表す。

【0024】5. 互いに対向する陽極と陰極の間に、単層または複数層の有機化合物薄膜を有する発光層を挟持する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも一層が、下記一般式(XI)で表される化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0025]

【化14】

#### 一般式(XI)

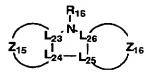
【0026】式中、 $X_{18}$ 、 $X_{19}$ 、 $X_{20}$ 及び $R_{15}$ は各々独立に水素原子または置換基を表し、 $Z_{14}$ は $L_{21}$ 及び $L_{22}$ と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。 $L_{21}$ 及び $L_{22}$ は各々メチン基を表す。

【0027】6. 互いに対向する陽極と陰極の間に、単層または複数層の有機化合物薄膜を有する発光層を挟持する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも一層が、下記一般式(XII)で表される化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0028]

【化15】

#### 一般式(XII)



【0029】式中、Z<sub>15</sub>はL<sub>23</sub>及びL<sub>24</sub>と共に5または 6員環の芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子 群を表し、Z<sub>16</sub>はL<sub>25</sub>及びL<sub>26</sub>と共に5または6員環の 芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必 909を非金属原子群を表す。L<sub>23</sub>、L<sub>24</sub>、L<sub>25</sub>及びL<sub>26</sub>は



各々メチン基を表す。 $R_{16}$ は水素原子又は置換基を表す。

【0030】7. 互いに対向する陽極と陰極の間に、単層または複数層の有機化合物薄膜を有する発光層を挟持する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも一層が、下記一般式(XII

#### 一般式(XIII)

#### 一般式(XV)

#### 一般式(XVII)

【0032】一般式 (XIII) 中、 $X_{21}$ 、 $X_{22}$ 、 $R_{17}$ 及び  $R_{18}$ は各々独立に水素原子または置換基を表し、隣接する $X_{21}$ と $X_{22}$ は直接又は置換基を介して互いに結合して縮合環を形成していてもよい。 $Z_{17}$ は $L_{27}$ 及び $L_{28}$ と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。 $L_{27}$ 及び $L_{28}$ は各々メチン基を表す。

【0033】一般式 (XIV) 中、 $X_{23}$ 、 $X_{24}$ 、 $R_{19}$ 及び  $R_{20}$ は各々独立に水素原子または置換基を表し、 $Z_{18}$ は  $L_{29}$ 及び $L_{30}$ と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。  $L_{29}$ 及び $L_{30}$ は各々メチン基を表す。

【0034】一般式 (XV) 中、 $X_{25}$ 、 $X_{26}$ 、 $R_{21}$ 及び $R_{22}$ は各々独立に水素原子または置換基を表し、隣接する  $X_{25}$ と $X_{26}$ は直接又は置換基を介して互いに結合して縮合環を形成していてもよい。 $Z_{19}$ は $L_{31}$ 及び $L_{32}$ と共に  $S_{35}$ または $S_{35}$ 

18

\*I)、一般式 (XIV)、一般式 (XV)、一般式 (XVI) または一般式 (XVII) で表される化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0031]

【化16】

#### 一般式(XIV)

#### 一般式(XVI)

を形成するのに必要な非金属原子群を表す。 $L_{31}$ 及び $L_{32}$ は各々メチン基を表す。

【0035】一般式 (XVI) 中、X<sub>27</sub>、R<sub>23</sub>及びR<sub>24</sub>は 各々独立に水素原子または置換基を表し、Z<sub>20</sub>はL<sub>33</sub>及 びL<sub>34</sub>と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または 芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表 す。L<sub>33</sub>及びL<sub>34</sub>は各々メチン基を表す。

【0036】一般式 (XVII) 中、 $X_{28}$ 、 $X_{29}$ 、 $X_{30}$ 及び  $R_{25}$ は各々独立に水素原子または置換基を表し、隣接する $X_{28}$ と $X_{29}$ 、 $X_{29}$ と $X_{30}$ は直接又は置換基を介して互いに結合して縮合環を形成していてもよい。 $Z_{21}$ は $L_{35}$ 及び $L_{36}$ と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。 $L_{35}$ 及び $L_{36}$ は各々メチン基を表す。

【0037】8. 互いに対向する陽極と陰極の間に、単層または複数層の有機化合物薄膜を有する発光層を挟持 50 する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有

機化合物薄膜の少なくとも一層が、下記一般式 (XVII I)、一般式 (XIX) または一般式 (XX) で表される化合 物の少なくとも一種を含有することを特徴とする有機工 \*

#### 一般式(XVIII)

$$X_{32}$$
 $N$ 
 $L_{38}$ 
 $Z_{22}$ 
 $X_{33}$ 

一般式(XX)

【0040】一般式 (XIX) 中、 $X_{34}$ 、 $X_{35}$ 及び $R_{27}$ は 各々独立に水素原子または置換基を表し、隣接する $X_{34}$ と $X_{35}$ は直接又は置換基を介して互いに結合して縮合環を形成していてもよい。 $Z_{23}$ は $L_{39}$ 及び $L_{40}$ と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。 $L_{39}$ 及び $L_{40}$ は 各々メチン基を表す。

【0041】一般式 (XX) 中、 $X_{36}$ 、 $X_{37}$ 及び $R_{28}$ は各々独立に水素原子または置換基を表し、 $Z_{24}$ は $L_{41}$ 及び $L_{42}$ と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。 $L_{41}$ 及び $L_{42}$ は各々メチン基を表す。

【0042】9. 互いに対向する陽極と陰極の間に、単層または複数層の有機化合物薄膜を有する発光層を挟持する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも一層が、下記一般式 (XXI)で表される化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0043]

【化18】

20

\* レクトロルミネッセンス素子。

[0038]

【化17】

一般式(XIX)

一般式(XXI)

【0044】式中、 $X_{38}$ 、 $X_{39}$ 、 $X_{40}$ 及び $R_{29}$ は各々独立に水素原子または置換基を表し、隣接する $X_{38}$ と $X_{39}$ 、 $X_{39}$ と $X_{40}$ は直接又は置換基を介して互いに結合して縮合環を形成していてもよい。 $Z_{25}$ は $L_{43}$ 及び $L_{44}$ と共に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。 $L_{43}$ 及び $L_{44}$ は各々メチン基を表す。

【0045】以下、本発明を詳細に説明する。以下に、本発明の一般式(I)~(XXI)で表される化合物について説明する。

【0046】前記一般式(I)、(II)及び(XII)において、Z1、(Z4、L1、L2)及び(Z15、L23、L24)は芳香族複素環を表し、例えば、フラン、チオフェン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、1,2,4ートリアゾール、1,2,3ートリアゾール、オキサゾール、チアゾール、イソオキサゾール、イソチアゾール、フラザン、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリジン、インドリジン、キノリン、イソインドール、インドール、イソキノリン、フタラジン、プリン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、カルパゾール、フェナントリジン、アクリジン、ペリミジン、フェナントロリン、フェナジン等を表す。またこれらは任意の置換基を複数個それぞれ独立に有していてもよく、その複数の置換基が互いに縮合して

さらに環を形成してもよい。

【0047】前記一般式(I)~(XXI)において、  $Z_3$ ,  $(Z_5, L_3, L_4)$ ,  $(Z_6, L_5, L_6)$ ,  $(Z_7, L_6)$  $L_7$ ,  $L_8$ ),  $(Z_8$ ,  $L_9$ ,  $L_{10}$ ),  $(Z_9$ ,  $L_{11}$ ,  $L_{12}$ ) \((Z\_{10}, L\_{13}, L\_{14})\) \((Z\_{11}, L\_{15}, L\_{15})\)  $L_{16}$ ),  $(Z_{12}, L_{17}, L_{18})$ ,  $(Z_{13}, L_{19},$  $L_{20}$ ),  $(Z_{14}, L_{21}, L_{22})$ ,  $(Z_{16}, L_{25},$  $L_{26}$ ),  $(Z_{17}, L_{27}, L_{28})$ ,  $(Z_{18}, L_{29},$  $L_{30}$ ),  $(Z_{19}, L_{31}, L_{32})$ ,  $(Z_{20}, L_{33},$  $L_{34}$ ) ( $Z_{21}$ ,  $L_{35}$ ,  $L_{36}$ ) ( $Z_{22}$ ,  $L_{37}$ .  $L_{38}$ ) ( $Z_{23}$ ,  $L_{39}$ ,  $L_{40}$ ) ( $Z_{24}$ ,  $L_{41}$ ,  $L_{42}$ ) および(Z25、L43、L44)は置換基を有していてもよ い芳香族炭化水素環あるいは芳香族複素環を表し、例え ばベンゼン、ナフタレン、アントラセン、アズレン、フ ェナントレン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナ フタセン、ペリレン、ペンタセン、ヘキサセン、コロネ ン、トリナフチレン、フラン、チオフェン、ピロール、 イミダゾール、ピラゾール、1,・2, 4ートリアゾー ル、1,2,3-トリアゾール、オキサゾール、チアゾ ール、イソオキサゾール、イソチアゾール、フラザン、 ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、インド リジン、キノリン、イソインドール、インドール、イソ キノリン、フタラジン、プリン、ナフチリジン、キノキ サリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、カルバ ソール、フェナントリジン、アクリジン、ペリミジン、 フェナントロリン、フェナジン等を表す。またこれらは 任意の置換基を複数個それぞれ独立に有していてもよ く、その複数の置換基が互いに縮合してさらに環を形成

22

してもよい。

【0048】R<sub>1</sub>~R<sub>29</sub>は各々独立して水素原子または 置換基を表すが、R<sub>1</sub>~R<sub>29</sub>で表される置換基として は、アルキル基(例えばメチル基、エチル基、イソプロ ピル基、ヒドロキシエチル基、メトキシメチル基、トリ フルオロメチル基、t-プチル基等)、シクロアルキル 基(例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、 アラルキル基 (例えばベンジル基、2-フェネチル基 等)、アリール基(例えばフェニル基、ナフチル基、p 10 - トリル基、p-クロロフェニル基等)、アルコキシ基 (例えばメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、 ブトキシ基等)、アリールオキシ基(例えばフェノキシ 基等) 等が挙げられる。これらの基はさらに置換されて いてもよく、前記置換基としては、ハロゲン原子、水素 原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基、ア ルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ 基、アルキルチオ基、ジアルキルアミノ基、ジベンジル アミノ基、ジアリールアミノ基等が挙げられる。

【0049】 $X_1 \sim X_{40}$ は、各々独立して、水素原子又 は置換基を表すが、 $X_1 \sim X_{40}$ で表される置換基として は、前記 $R_1 \sim R_{29}$ で表される置換基と同義のものが挙 げられる。

【0050】以下に、本発明の一般式(I)~(XXI)で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0051】 【化19】





(13)

### 111-3

III **-** 5

III <del>-</del> 6

[0052]

$$\Pi I - I$$

III-8





(14)

[0053]

IV-1

\* \* 【化21】 IV-2

26

IV-3

IV-5

[0054]

IV-6

※ ※【化22】 IV-7

IV-8

IV-9

[0055]

【化23】





(15)

V-1

V-2

v-3

V-4

V-5

[0056]

\* \*【化24】 **V-7** 

$$(i)C_3H_7$$

V-8

v-9

[0057]

【化25】





(16)

VI-1

VI-2

30

v1-3

VI-4

VI-5

[0058]

【化26】





(17)

VI-6

 $v_1-7$ 

 $v_1-8$ 

VI - 9

[0059]

VII - 1

【化27】 **VII-2** 

VII-3

VII - 4

VII - 5





(18)

[0060]

VII - 6

34

VII-8

$$\bigcap_{O} \bigcap_{O} \bigcap_{O$$

[0061]

**VIII-1** 

**VIII – 3** 

VIII - 5

[0062]

【化30】





(19)

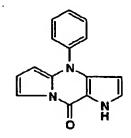
VIII - 6

VIII-7

36

VIII-:8

VIII-9



[0063]

\* \*【化31】 IX-2

IX - 3

IX-1

IX-4

IX-5

$$F_3C \bigvee_{N \longrightarrow N} \bigcap_{N \longrightarrow N} \bigcap_{N \longrightarrow N}$$





(20)

IX-6

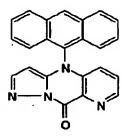
1X-7

38

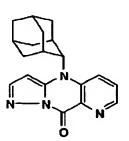
IX-8

1X-9

[0065]



IX-12



[0066]

【化34】





(21)

10

X-3

X – 5

[0067]

$$\mathbf{x} - \mathbf{6}$$

x-8

[0068]

【化36】





(22)

XI-1<sup>41</sup>

42

XI - 3

XI-4

XI-5

[0069]

\* \* 【化37】 XI-7

XI-8

[0070]

【化38】





(23)

XIII – 2

44

XIII - 3

XIII - 4

XIII-5

[0071]

\* \*【化39】 XIII-7

XIII-8

XIII-9

[0072]

【化40】





(24)

XIV-1<sup>45</sup>

XIV-3

XIV-5

XIV-6

[0073]

XIV-8

[0074]





(25)

$$XV-2$$

48

$$XV-3$$

$$XV-4$$

XV-5

XV-6

$$XV-7$$

xv - 8

[0076]

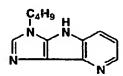
【化44】

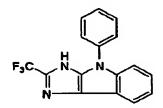




(26)

### **XVI-3**





【化45】

[0077]





(27)

XVI-6<sup>51</sup>

XVI-7

*52* 

XV1-8

XVI-9

XVI-10

[0078]

XVII-3

**XVII-4** 

[0079]

【化47】





(28)

xvII-5<sup>33</sup>

XVII - 6

XVII-7

XVII-8

[0080]

XVIII-1

XVIII-3

XVIII-4

XVIII-5

【化49】

[0081]





(29)

XVIII-6

XVIII - 7

56

**ХУШ-8** 

XVIII-9

[0082]

XIX-1

\* \*【化50】 XIX-2

XIX - 3

XIX - 4

XIX-5

[0083]

【化51】





(30)

58

xix-8

[0084]

XIX-12

[0085]

【化53】





(31)

XX-1

$$XX-2$$

60

XX-3

$$XX-4$$

**XX-5** 

[0086]

XX - 8

XX-6

[0087]

【化55】





(32)

XXI-1

XXI-2

62

XXI - 3

**XXI-4** 

XXI-5

[0088]

\* \* [化56] **XXI-7** 

XXI - 8

XXI - 6

XXI - 9

.

(33)

\* [0090]

1. 化合物IX-1の合成

合成経路

1-a 
$$\frac{\bigcirc -COCH_2CO_2C_2H_5}{xylene}$$

$$120^{\circ}C, 1h \longrightarrow reflux, 8h$$

IX-1 (収率56%)

64

【0091】アントラニル酸メチルエステル90.6gをキシレン中、含水ヒドラジン54mlとともに加熱還流下9.5時間反応させた。その後溶媒を減圧留去し、少量のエタノールを加えて粗結晶を得た。さらにエタノールで再結晶すると中間体1-aが64.9g(収率72%)で得られた。

63

【0092】 次に15.0gの中間体1-aと21.0gのエチルベンゾイルアセテートをキシレン中120℃で一時間反応させ、その後さらに還流下8時間反応させた。この際生成する水とエタノールを留去した。放冷後 ※

※析出した結晶を濾取した。さらにこの結晶をN, Nージメチルホルムアミドとメタノールの混合溶媒で再結晶することにより化合物 (IX-1) が14.7g (収率56%) 得られた。NMRおよびマススペクトルにより、目的化合物 (IX-1) であることを確認した。

2. 化合物IX-2の合成

合成経路

[0093]

【化58】

1X-Z (収率68%)

【0094】化合物(IX-1)1. 18gをジメチルアセトン中、炭酸カリウム1. 33g及びヨウ化n-ブチル1. 00gとともに3時間100℃で反応させた。その後水開けし、1N塩酸で中和した。生成物を濾取しアセトニトリルで再結晶することで、化合物(IX-2)が、0.97g(68%)得られた。NMRおよびマス

スペクトルにより、目的化合物(IX-2)であることを確認した。

3. 化合物XVII-4の合成

[0095]

【化59】

XVII-4 (収率59%)

【0096】化合物XVII-4は文献Carmen Avendano.et al., J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 2, Vol8, (1993), P1547-1555に記載の方法で合成した。【0097】本発明において有機EL素子は、基本的には一対の電極の間に発光層を挟持し、必要に応じ正孔注入層や電子注入層を介在させた構造を有する。具体的には、

- (i) 陽極/発光層/陰極
- (ii) 陽極/正孔注入層/発光層/陰極
- (iii) 陽極/発光層/電子注入層/陰極
- (iv) 陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極などの構造がある。

【0098】上記発光層は(1)電界印加時に、陽極又 は正孔注入層により正孔を注入することができ、かつ陰 極又は電子注入層より電子を注入することができる注入 機能、(2)注入した電荷(電子と正孔)を電界の力で 移動させる輸送機能、(3)電子と正孔の再結合の場を 発光層内部に提供し、これを発光につなげる発光機能な どを有している。ただし、正孔の注入されやすさと電子 の注入されやすさに違いがあってもよく、また、正孔と 電子の移動度で表される輸送機能に大小があってもよい が、少なくともどちらか一方の電荷を移動させる機能を 有するものが好ましい。この発光層に用いられる発光材 料の種類については特に制限はなく、従来有機EL素子 における発光材料として公知のものを用いることができ る。このような発光材料は主に有機化合物であり、所望 の色調により、例えば、Macromol. Symp. 125巻17頁から26頁に記載の化合物が挙げられ る。

【0099】上記材料を用いて発光層を形成する方法としては、例えば蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法などの公知の方法により薄膜化することにより形成することができるが、特に分子堆積膜であることが好ましい。ここで、分子堆積膜とは、上記化合物の気相状態から沈着され形成された薄膜や、該化合物の溶融状態又は液相状態から固体化され形成された膜のことである。通常、この分子堆積膜はLB法により形成された薄膜(分子累積膜)と凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区別することができる。【0100】また、この発光層は、特開昭57-51781号に記載されているように、樹脂などの結着材と共に上記発光材料を溶剤に溶かして溶液としたのち、これ

をスピンコート法などにより薄膜化して形成することが できる。このようにして形成された発光層の膜厚につい 10 ては特に制限はなく、状況に応じて適宜選択することが できるが、通常は $5 nm \sim 5 \mu m$ の範囲である。このEし素子における陽極としては、仕事関数の大きい(4 e V以上) 金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混 合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。この ような電極物質の具体例としてはAuなどの金属、Cu I、インジウムチンオキシド(ITO)、 $SnO_2$ 、Zn Oなどの導電性透明材料が挙げられる。上記陽極は、 これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法に より、薄膜を形成させ、フォトリソグラフィー法で所望 の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン 精度をあまり必要としない場合は (100μ m以上程 度)、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の 形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。この 陽極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より 大きくすることが望ましく、また、陽極としてのシート 抵抗は数百 2/口以下が好ましい。 さらに膜厚は材料に もよるが、通常10nm~1μm、好ましくは10~2 00nmの範囲で選ばれる。

【0101】一方、陰極としては、仕事関数の小さい (4 e V以下) 金属(電子注入性金属と称する)、合 金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質と するものが用いられる。このような電極物質の具体例と しては、ナトリウム、ナトリウムーカリウム合金、マグ ネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネ シウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合 物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/ 酸化アルミニウム(A12〇3)混合物、インジウム、リ チウム/アルミニウム混合物、希土類金属などが挙げら れる。これらの中で、電子注入性及び酸化などに対する 耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の 値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例え ばマグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウ ム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニ ウム/酸化アルミニウム (Al2O3) 混合物、リチウム /アルミニウム混合物などが好適である。上記陰極は、 これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法に より、薄膜を形成させることにより、作製することがで きる。また、陰極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下 が好ましく、膜厚は通常10nm~1μm、好ましくは 50 50~200nmの範囲で選ばれる。なお、発光を透過





させるため、有機EL素子の陽極又は陰極のいずれか一 方が、透明又は半透明であれば発光効率が向上し好都合 である。

【0102】次に、必要に応じて設けられる正孔注入層は、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、この正孔注入層を陽極と発光層の間に介在させることにより、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入され、そのうえ、発光層に陰極又は電子注入層より注入された電子は、発光層と正孔注入層の界面に存在する電子の障壁により、発光層内の界面に累積され発光効率が向上するなど発光性能の優れた素子となる。この正孔注入層の材料(以下、正孔注入材料という)については、前記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝材料において、正孔の電荷注入輸送材料として慣用されているものやEL素子の正孔注入層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

【0103】上記正孔注入材料は、正孔の注入、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。この正孔注入材料としては、例えばトリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、アラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジジッン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルアンド導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチリルアントラセンが、導体、フルオレノン誘導体、アニリン系共重合体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、た導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマーなどが挙げられる。正孔注入材料としては、上記のもを使用することができるが、ポルフィリン化合物、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

【0104】上記芳香族第三級アミン化合物及びスチリ ルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N' -rN' -iフェニル-N, N' -iス (3-iチルフェニ  $\nu$ ) - [1, 1' -  $\forall$ 7 -  $\forall$ 8 -  $\forall$ 9 -(TPD); 2, 2-ビス(4-ジ-p-トリルアミノ フェニル) プロパン;1,1-ビス(4-ジーp-トリ ルアミノフェニル) シクロヘキサン;N, N', N' - $\mathcal{F}$ - $\mathcal{F}$ - $\mathcal{F}$ - $\mathcal{F}$ - $\mathcal{F}$  $\mathcal{$ ニル; 1, 1-ビス (4-ジーp-トリルアミノフェニ ル) -4-フェニルシクロヘキサン;ビス(4-ジメチ ルアミノー2ーメチルフェニル)フェニルメタン;ビス (4-ジーpートリルアミノフェニル) フェニルメタ ン; N, N' -ジフェニル-N, N' -ジ(4-メトキ シフェニル) -4, 4' -ジアミノビフェニル; N,ジフェニルエーテル; 4, 4'ービス (ジフェニルアミ ノ) ビフェニル; N, N, N-トリ (p-トリル) アミ ン:4-(ジーp-トリルアミノ)-4'-{4-(ジーp-トリルアミノ)スチリル)スチルベン:4-N,N-ジフェニルアミノー(2-ジフェニルビニル)ベンゼン:3-メトキシー4'-N,N-ジフェニルアミノスチルベンゼン:N-フェニルカルバゾール、さらには、米国特許第5,061,569号に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有するもの、例えば4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(NPD)、特開平4-308688号に記載されているトリフェニルアミンユニットが3つスターバースト型に連結された4,4',4"-トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミン(MTDATA)などが挙げられ

68

【0105】また、p型-Si、p型-SiCなどの無機化合物も正孔注入材料として使用することができる。この正孔注入層は、上記正孔注入材料を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法などの公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。正孔注入層の膜厚については特に制限はないが、通常は5nm~5μm程度である。この正孔注入層は、上記材料の一種又は二種以上からなる一層構造であってもよく、同一組成又は異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。

【0106】さらに、必要に応じて用いられる電子注入 層は、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能 を有していればよく、その材料としては従来公知の化合 物の中から任意のものを選択して用いることができる。 この電子注入層に用いられる材料(以下、電子注入材料 という)の例としては、ニトロ置換フルオレン誘導体、 ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導 .体、ナフタレンペリレンなどの複素環テトラカルボン酸 無水物、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導 体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキ サジアゾール誘導体などが挙げられる。また、特開昭5 9-194393号公報に記載されている一連の電子伝 達性化合物は、該公報では発光層を形成する材料として 開示されているが、本発明者らが検討の結果、電子注入 材料として用いうることが分かった。さらに、上記オキ 40 サジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸 素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電 子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキ ノキサリン誘導体も、電子注入材料として用いることが できる。また、8-キノリノール誘導体の金属錯体、例 えばトリス (8-キノリノール) アルミニウム (A1 q)、トリス(5, 7ージクロロー8ーキノリノール) アルミニウム、トリス(5,7-ジプロモー8-キノリ ノール)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-キノ リノール)アルミニウム、トリス (5-メチル-8-キ 50 ノリノール) アルミニウム、ビス (8ーキノリノール)



亜鉛(Znq)など、及びこれらの金属錯体の中心金属がIn、Mg、Cu、Ca、Sn、Ga又はPbに置き替わった金属錯体も電子注入材料として用いることができる。その他、メタルフリー若しくはメタルフタロシアニン、又はそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基などで置換されているものも電子注入材料として好ましく用いることができる。また、発光層の材料として用いることができるし、正孔注入層と同様にn型ーSi、n型ーSiCなどの無機半導体も電子注入材料として用いることができる。

【0107】この電子注入層は、上記化合物を、例えば 真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法など の公知の薄膜化法により製膜して形成することができ る。電子注入層としての膜厚は特に制限はないが、通常 は5nm~5μmの範囲で選ばれる。この電子注入層 は、これらの電子注入材料一種又は二種以上からなる一 層構造であってもよいし、あるいは同一組成又は異種組 成の複数層からなる積層構造であってもよい。

【0108】次に、有機EL素子を作製する好適な例を説明する。例として、前記の陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極からなるEL素子の作製法について説明すると、まず適当な基板上に、所望の電極物質、例えば陽極用物質からなる薄膜を、1μm以下、好ましくは10~200nmの範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陽極を作製する。次に、この上に素子材料である正孔注入層、発光層、電子注入層の材料からなる薄膜を形成させる。

【0109】本発明の一般式(I)~(XXI)で表される化合物のアニオンと金属カチオンの塩は、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子注入層、電子輸送層のいずれの層に含まれてもよく、単独あるいは他の化合物と層を形成することが出来る。

【0110】薄膜化の方法としては、前記の如くスピンコート法、キャスト法、蒸着法などがあるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくいなどの点から、真空蒸着法が好ましい。薄膜化に、真空蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は、使用する化合物の種類、分子堆積膜の目的とする結晶構造、会合構造などにより異なるが、一般にボート加熱温度50~450℃、真空度10-6~10-3Pa、蒸着速度0.01~50nm/秒、基板温度-50~300℃、膜厚5nm~5μmの範囲で適宜選ぶことが望ましい。

【0111】これらの層の形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を、1μm以下好ましくは50~200nmの範囲の膜厚になるように、例えば蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陰極を設けることにより、所望の有機EL素子が得られる。この有機EL素子の作製は、一回の真空引きで一貫して正孔注入層から陰極まで作製するのが好ましいが、作製順序を逆にして、

70

陰極、電子注入層、発光層、正孔注入層、陽極の順に作 製することも可能である。このようにして得られた有機 EL素子に、直流電圧を印加する場合には、陽極を十、 陰極を一の極性として電圧5~40V程度を印加する と、発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加し ても電流は流れずに発光は全く生じない。さらに、交流 電圧を印加する場合には、陽極が十、陰極が一の状態に なったときのみ発光する。なお、印加する交流の波形は 任意でよい。

#### 10 [0112]

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。

#### 【0113】実施例1

(1-1) 比較用の有機EL素子の作製

陽極としてガラス板上にITO(インジウムチンオキシド)を150nm成膜した基板(NHテクノグラス社製NA-45)にパターニングを行った後、このITO透明電極を設けた透明支持基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行なった。

【0114】この透明支持基板を、市販の真空蒸着装置 の基板ホルダーに固定し、一方、モリブデン製抵抗加熱 ボートに、N, N' ージフェニルーN, N' ービス (3) -メチルフェニル) [1, 1'-ビフェニル] - 4,4' -ジアミン (TPD) 200mgを入れ、別のモリ ブデン製抵抗加熱ボートに比較化合物Q-1を200m g入れ、さらに別のモリブデン製抵抗加熱ボートにトリ ス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム(A1 q3)を200mg入れ、真空蒸着装置に取付けた。次 いで、真空槽を4×10<sup>-4</sup>Paまで減圧した後、TPD の入った前記加熱ボートに通電して、220℃まで加熱 し、蒸着速度 0. 1~0. 3 n m/s e c で透明支持基 板に蒸着し、膜厚60mmの正孔注入層を設けた。さら に、化合物Q-1の入った前記加熱ボートに通電して2 20℃まで加熱し、蒸着速度0.1~0.3 n m/s e c で前記正孔注入層上に蒸着して膜厚40nmの発光層 を設けた。なお、蒸着時の基板温度は室温であった。さ らに、Alq3の入った前記加熱ボートに通電して25 0℃まで加熱し、蒸着速度 0. 1 n m/s e c で前記発 40 光層の上に蒸着して膜厚20nmの電子注入層を設け た。なお、蒸着時の基板温度は室温であった。

【0115】次に、真空槽をあけ、電子注入層の上にステンレス鋼製の長方形穴あきマスクを設置し、一方、モリブデン製抵抗加熱ボートにマグネシウム3gを入れ、タングステン製の蒸着用バスケットに銀を0.5g入れ、再び真空槽を2×10<sup>-4</sup>Paまで減圧した後、マグネシウム入りのボートに通電して蒸着速度1.5~2.0nm/secでマグネシウムを蒸着し、この際、同時に銀のバスケットを加熱し、蒸着速度0.1nm/secで銀を蒸着し、前記マグネシウムと銀との混合物から

(37)

71

なる対向電極とすることにより、比較用の有機EL素子 OLED-1を作製した。

【0116】さらに上記において、化合物Q-1を化合物Q-2に置き換えた以外は全く同じ方法で比較用の有機EL素子OLED-2を作製した。

72

\*【0117】上記で使用したTPD、Alq3、化合物 Q-1および化合物Q-2の構造を以下に示す。

[0118]

【化60】

**TPD** 

Alq3

化合物Q-1

$$\left[\begin{array}{c} O \\ O \\ N \end{array}\right]_{2} Zn^{2}$$

化合物Q-2

【0119】(1-2)本発明の有機EL素子の作製上記(1-1)での比較用の有機EL素子OLED-1の作製において、化合物Q-1を表1、表2に示す本発明の化合物に置き換える以外は有機EL素子OLED-1と全く同じ方法で本発明の有機EL素子OLED-3~OLED-36を作製した。

【0120】本発明の有機EL素子OLED-3~OLED-36および比較用の有機EL素子OLED-1とOLED-2に、素子のITO電極を陽極、マグネシウ

ムと銀からなる対向電極を陰極として直流10ボルトを 印加し発光輝度を測定評価した。比較の有機EL素子O LED-1の最高発光輝度を1.0としたときの有機E 30 L素子試料それぞれの最高発光輝度の比の値(相対値) を表1、表2に示す。

【0121】以上の経過および結果を表1、表2に示す。

[0122]

【表 1 】





(38)

73

74

有機 EL 案子 試料 No.	発光層の化合物	最高到達輝度	備考
OLED-1	Q-1	1.0	比較
OLED-2	Q-2	1.2	比較
OLED-3	111-2	14	本発明
OLED-4	111-8	15	本発明
OLED-5	IV-2	17	本発明
OFED-6	IV-9	17	本発明
OLED-7	V-6	15	本発明
0LED-8	V-7	16	本発明
OLED-9	V]-2	16	本発明
OLED-10	V1-8	17	本発明
OLED-11	V∏-4	18	本発明
OLED-12	VII -8	16	本発明
0LED-13	VIII-2	17	本発明
0LED-14	VIII—8	18	本発明
0LED-15	IX-2	17	本発明
0LED-16	IX-6	18	本発明
DLED - 17	IX-10	18	本発明
0LED-18	IX-12	17	本発明
0LED 19	X-4	19	本発明
0LED-20	X-7	17	本発明
0LED-21	XI-4	18	本発明
0LED - 22	XI-7	19	本発明

[0123]

\* \*【表2】

有機 EL 粜子 試料 No.	発光層の化合物	最高到達輝度	備考
0LED-23	XTV-2	17	本発明
0LED-24	XIV-9	15	本発明
0LED-25	XV-6	16	本発明
0LED - 26	XV-7	17	本発明
0LED - 27	XVII-1	17	本発明
0LED — 28	XVII-5	18	本発明
0LED - 29	XVII-2	17	本発明
0LED-30	XVIII-4	18	本発明
0LED-31	XIX-5	18	本発明
0LED-32	XTX-11	19	本発明
0LED-33	XX-4	18	本発明
0LED - 34	XX-7	17	本発明
0LED-35	XXI-4	16	本発明
0LED-36	XXI-5	18	本発明

【0124】表1、表2から明らかなように、本発明の 化合物を(発光層として)使用した有機EL素子が、高 輝度の発光を示すことが明かである。

#### 【0125】実施例2

#### (2-1) 本発明の有機EL素子の作製

陽極としてガラス板上にITOを150mm成膜した基板(NHテクノグラス社製NA-45)にパターニングを行った後、このITO透明電極を設けた透明支持基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行なった。

【0126】この透明支持基板を、市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定した後、真空槽を4×10<sup>-4</sup>Pa

- まで減圧した後、TPDを蒸着速度 0. 1~0. 3 nm /s e c で透明支持基板に蒸着し、膜厚 6 0 n mの正孔 注入層を設けた。さらに、下記構造のピス(2ーメチルー8ーキノリノラート)(4ーフェニルフェノラート)アルミニウムと本発明の化合物IIIー5を異なる蒸着源から、蒸着速度 0. 1~0. 3 n m/s e c で前記正孔注入層上に質量比 100:1で共蒸着して膜厚 4 0 n m の発光層を設けた。さらに、A l q 3 の入った前記加熱ボートを通電して 250℃まで加熱し、蒸着速度 0. 1 n m/s e c で前記発光層の上に蒸着して膜厚 2 0 n m の電子注入層を設けた。なお、蒸着時の基板温度は室温
- 50 であった。さらにその上に、マグネシウムと銀を異なる

76

蒸着源から、蒸着速度1.5~2.0 n m/s e c で質

\*EL素子OLED-37を作製した。

量比6:1で共蒸着して、前記マグネシウムと銀との混

[0127]

合物からなる対向電極とすることにより、本発明の有機 \*

【化61】

ビス(2ーメチルー8ーキノリノラート)(4ーフェニルフェノラート)アルミニウム

【0128】さらに上記において、化合物III-5を化合物IX-1、IX-4、XVI-3、XVIII-3、XIX-9及びXX-8に置き換える以外は全く同じ方法で本発明の有機EL素子OLED-38~OLED-43を作製した。

(2-2) 比較用の有機EL素子の作製

上記 (2-1) での本発明の有機EL素子OLED-3 7の作製において、化合物III-5を使用せずに、ビス (2-メチル-8-キノリノラート) (4-フェニルフェノラート) アルミニウム (Alq3) だけを用いて4 0 nmの厚さに蒸着し、発光層とした以外はOLED-37と全く同じ方法で比較用の有機EL素子OLED- ※

※44を作製した。

【0129】本発明の有機EL素子OLED-37~OLED-43および比較用の有機EL素子OLED-44に、素子のITO電極を陽極、マグネシウムと銀からなる対向電極を陰極として、直流10ボルトを印加し発光輝度を測定評価した。比較の有機EL素子OLED-44の最高発光輝度を1.0としたときの有機EL素子試料それぞれの最高発光輝度の比の値(相対値)を表3に示す。

【0130】以上の経過および結果を表3に示す。

[0131]

【表3】

有機 EL 索子 試料 No.	共蒸着する化合物	最高到達輝度	備考
0LED-37	III — 5	15	本発明
0LED-38	IX-1	17	本発明
0LED-39	[X-4	18	本発明
0LED-40	XVI-3	16	本発明
OLED-41	XVIII-3	17	本発明
0LED-42	XIX-9	18	本発明
0LED-43	XX-8	16	本発明
OLED-44	なし	1.0	比較

【0132】表3から明らかなように、本発明の化合物を (ドーピング材料として) 使用した有機EL素子が、 高輝度の発光を示すことが明かである。

【0133】実施例3

本発明の化合物 (IV-2、VII-7、VIII-2、IX-1 0、X-4、XVII-7、XVIII-2、XIX-6、XX-7) のみをITO上にスピンコートした後に陰極を蒸着した 単層構成の有機EL素子試料でも、 $10\sim18$  Vの電圧で青から緑に発光することがわかった。

#### 40 [0134]

【発明の効果】本発明により、高輝度に発光する新規な 有機エレクトロルミネッセンス素子材料および有機エレ クトロルミネッセンス素子を提供することができる。